



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 209 A1

4(51) C 04 B 41/85
C 04 B 41/80

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 04 B / 288 405 B

(22) 27.03.86

(44) 01.07.87

(71) VEB Vereinigte Porzellanwerke Kahla, 6906 Kahla, Ernst-Thälmann-Straße 38, DD

(72) Michaelis, Frank, Dipl.-Chem.; Neuhäuser, Joachim; Riedel, Christiane; Knöfle, Gabriele, Dipl.-Chem.; Diekers, Günter, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Verfestigung poröser keramischer Gefüge

(57) Zur Verbesserung der feuerfesten und mechanischen Eigenschaften von Brennhilfsmitteln wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem bereits gebrauchsfähige Artikel durch Nachbehandlung eine weitere Verfestigung des Gefüges erhalten. Erfindungsgemäß erfolgt die Nachbehandlung mittels einer kolloidalen Kieselsäurelösung.

ISSN 0433-6461

6 Seiten



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 247 209 A1

4(51) C 04 B 41/85
C 04 B 41/80

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 04 B / 288 405 B

(22) 27.03.86

(44) 01.07.87

(71) VEB Vereinigte Porzellanwerke Kahla, 6906 Kahla, Ernst-Thälmann-Straße 38, DD

(72) Michaelis, Frank, Dipl.-Chem.; Neuhäuser, Joachim; Riedel, Christiane; Knöfle, Gabriele, Dipl.-Chem.; Diekers, Günter, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Verfestigung poröser keramischer Gefüge

(57) Zur Verbesserung der feuerfesten und mechanischen Eigenschaften von Brennhilfsmitteln wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem bereits gebrauchsfähige Artikel durch Nachbehandlung eine weitere Verfestigung des Gefüges erhalten. Erfindungsgemäß erfolgt die Nachbehandlung mittels einer kolloidalen Kieselsäurelösung.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Verfestigung poröser keramischer Gefüge, dadurch gekennzeichnet, daß die Artikel durch ein Tauchbad mit kolloidaler Kieselsäurelösung geleitet sind, danach getrocknet und einem Einsatzbrand ausgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kolloidale Kieselsäurelösung eine Konzentration von 10...40% aufweist und deren Feststoffanteil in Form von amorphem SiO_2 im Körnungsbereich von 5...50 nm liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufnahme der kolloidalen Kieselsäurelösung durch den porösen keramischen Werkstoff 1...3 s. währt und dabei die Feststoffmenge von 3...5% Gewichtszunahme aufgenommen wird.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Verfahren zur Verfestigung poröser keramischer Gefüge wie bei hochfeuerfesten Brennhilfsmitteln, insbesondere aus Cordierit-Mullit-Systemen für den Brennprozeß von Haushalt und Zierporzellan.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Brennprozeß von Porzellan wird im Temperaturbereich von 1350–1410°C durchgeführt. Dabei wird eine ziemlich konstante Aufheizkurve, eine kurze Verweilzeit und eine ebenso konstante Abkühlkurve über die einzelnen Zonen des Tunnelofens oder ein Phasenprogramm eines periodischen Ofens realisiert. Es zeichnen sich dabei vor allem solche Brennhilfsmittel wie Platten, Kapseln oder Ständer aus, mit denen eine große Anzahl dieser beschriebenen Ofenreisen mit dem jeweiligen Brenngut möglich werden. Dafür ist eine feuerfeste Grundstoffzusammensetzung zu wählen, die mittels unterschiedlichen Formgebungsverfahren und einem Erstbrand, der hinsichtlich der Sintertemperatur und dem Sinterregime dem Ausgangsmaterial entspricht und höher sein soll, als der spätere Porzellanbrand, ausgesetzt wird. Werkstoffmischungen mit der Hauptkomponente Siliziumoxid und einer feuerfesten Bindematrix haben dafür die günstigsten Eigenschaften. Zur besseren Verarbeitbarkeit, vor allem beim statischen Pressen, werden den Mischungen Plastifikatoren, wie Polyvinylacetat, Dextrine, Sulfiteisäure o. ä. zugegeben. Die geringfügige Menge von 2...5% wird im Erstbrand extrahiert und beeinträchtigt nicht die Bildung eines dichten silikatischen Gefüges. Schwieriger ist es, wenn die Ausgangsgründstoffe sehr stark phasenbildend aktiv sind und die Porosität des Gefüges im Erstbrand nicht aufgehoben werden kann, ohne negative Phasen wie z. B. das zersetzende Cristobalit oder eine stark ausgeprägte Glimmerphase zu bilden, die den ständigen Temperaturwechsel im Porzellanbrand nicht resistent gegenüberstehen. Die gewöhnliche Phasenzusammensetzung ist ein ausgewogenes Verhältnis des schwindungsarmen Cordierit mit dem festen Mullit. Dabei ist das Cordierit nur in einem geringen Temperaturbereich von 1360–1390°C stabil und zersetzt sich darüber hinaus ebenfalls in Mullit und Schmelze. Zur Herausbildung der Phasen bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit der Mischungen werden verschiedene, meist organische Zusätze beigegeben. Neben den vorgenannten Zusätzen sind des weiteren erprobt, Aluminiumphosphat bzw. Aluminiumsulfat (JP-PS 143 642), Alkoholverbindungen und Acetone (SU-Urheberschein 493 997), und ein Rückstandsprodukt aus der Caprolactamherstellung mit Soda (SU-Urheberschein 877 334). Einen weiteren bedeutenden Einfluß haben silikatische Katalysatoren, die insbesondere in feinen Körnungen zur Aktivierung der Phasenbildung beitragen. Im Porzellanwerk Choczcz, VR Polen, wird 1,92% feingemahlener Marmor und 5% PVA beigegeben. In den SU-Urheberscheiden 921 898 und 322 103 wird vorgeschlagen, einen Ethylalkohol und synthetischen Topes bzw. Natriumfluorsilikat der Grundmischung zuzusetzen. Ähnlichen bekannten Neuerungen ist eines gemein. Die organischen bzw. mineralischen Zusätze für eine mehr oder weniger wirksame Eigenschaftsverbesserung der feuerfesten Brennhilfsmittel werden vor dem Formgebungsprozeß den Ausgangsgründstoffen beigegeben. Nachträgliche Behandlungen der einatzbereiten Brennhilfsmittel erfolgen nur über das Aufstreichen von Trennengoben, die aus einer Kaolinuspension oder einer Suspension mit Kaolin, Korund und Ton bestehen können. Diese sollen entweder das Trennen von gestapelten Brennhilfsmitteln untereinander, das Trennen von Brenngut und Brennhilfsmitteln sichern oder auch das Herauslösen ungebundener Körner aus dem Brennhilfsmittel verhindern.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, zusätzlich zu optimierten Verhältnissen der Herstellung, vor allem cordierit-mullithaltiger Brennhilfsmittel, die feuerfesten und mechanischen Eigenschaften zu verbessern und damit die Anzahl Ofenreisen im Gebrauch spürbar zu erhöhen.
Eine Anwendung auf Siliziumcarbidartikel soll in Betracht gezogen werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, bei bereits gebrauchsfähigen Brennhilfsmitteln, wie Kapseln, Schalen, Platten u. ä. durch Nachbehandlung eine weitere Verfestigung des Gefüges des porösen Werkstoffes zu erreichen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die genannten Artikel in eine kolloidale Kieselsäurelösung mit der technischen Bezeichnung Kieselsäure getaucht werden, diese infolge der hohen Wasseraufnahme in den Scherben aufgenommen wird und anschließend der Wasseranteil mittels Trocknung abgetrennt wird und somit SiO_2 in sehr feinem Körnungsbereich in

den offenen Poren eingefügt wird. Die Konzentration der kolloidalen Kieselsäurelösung beträgt 10...40%, die Teilchengröße des SiO_2 5...50 nm. Kolloidale Kieselsäurelösungen sind hochrein. Der Gehalt an Na_2O beträgt 0,3...0,5%, der von NaCl und Na_2SO_4 maximal 0,1%. Damit ist eine Beeinträchtigung des Chemismus durch hohe Alkalität ausgeschlossen.

Mit der Einlagerung des SiO_2 verringert sich die Porosität. Wird nun der so vorbehandelte Artikel dem ersten Nutzbrand bei 1350...1400°C ausgesetzt, erfolgt die weitere Phasenumwandlung aus instabilem Cordierit zu Mullit. Diesem Prozeß kommt das sehr reaktionsfähige SiO_2 aus dem Kieselol zuvor. Aus der Schmelzphase dieses Materials wird die Mullitbildung und damit ein Festigkeitsanstieg gefördert, der Cordieritzerfall erfolgt langsamer, d.h. die labilen feuerfesten Eigenschaften können über eine größere Anzahl Ofenreisen gesichert werden. Es wurde beobachtet, daß die Verfestigung und damit die mechanische Stabilität bis zu einer bestimmten Zahl Ofenreisen weiter zunimmt, z. B. von 15 MPa bis auf 30 MPa und danach stark abfällt. Das erklärt sich aus der ebenfalls zunehmenden nachteiligen Versprödung des Gefüges und Auftretens von Mikrorissen infolge des häufigen Temperaturwechsels, des intensiveren Wärmedurchgangs und der damit verbundenen Beschleunigung der auf den Zerfall der Struktur gerichteten Wirkungen.

Die Anwendung des Verfahrens auf Siliziumcarbidbrennhilfsmittel ist möglich. Neben der Verbesserung der Eigenschaften der labilen Blindephe, wie vorher beschrieben, wird des weiteren der Oxidation des SiC in bestimmten Grenzen entgegengewirkt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. In den zugehörigen Zeichnungen sind in bezug auf Cordierit-Mullit-Kapseln dargestellt:

Fig. 1: Änderung der Porosität,

Fig. 2: Änderung der Kaltbiegefestigkeit und in

Fig. 3: Änderung des Cordieritgehaltes.

1. Eine Cordierit-Mullit-Kapsel hat die chemische Zusammensetzung von

26,7% SiO_2
 61,4% Al_2O_3
 1,16% Fe_2O_3
 0,74% TiO_2
 8,03% MgO .

- Nach dem Erstbrand wird der Artikel in eine kolloidale Kieselsäurelösung von 30% für 2 sek. eingetaucht. Die SiO_2 -Aufnahme beträgt 3,7%. Es ist eine Erhöhung der Kaltbiegefestigkeit vom 1. zum 15. Anwendungsbrand um 100% zu verzeichnen.
2. Eine Brennkapsel aus der Grundstoffzusammensetzung von 50% Siliziumcarbid, Tonerde, Talkum und Kaolin wird 2 sek. im 30%igen Kieselolbad getaucht. Die SiO_2 -Aufnahme beträgt 4,3%. Es ist eine Zunahme der Kaltbiegefestigkeit während der ersten 10 Ofenreisen um 50% zu verzeichnen.

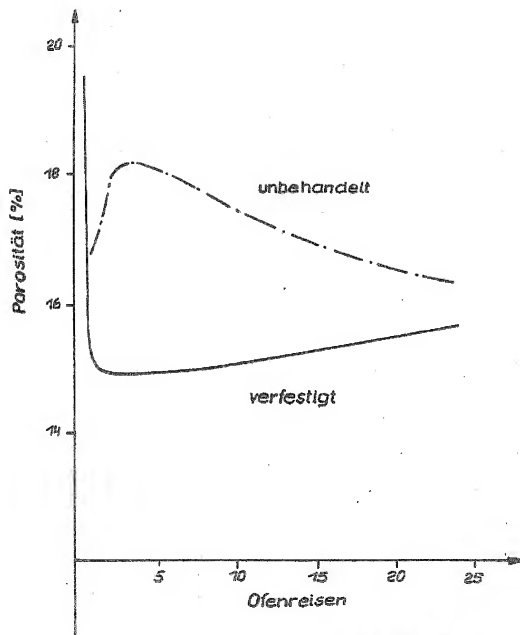


Fig. 1

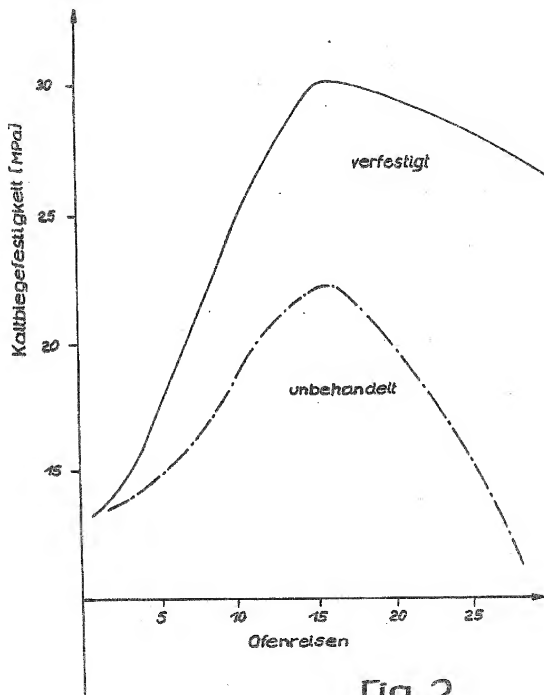
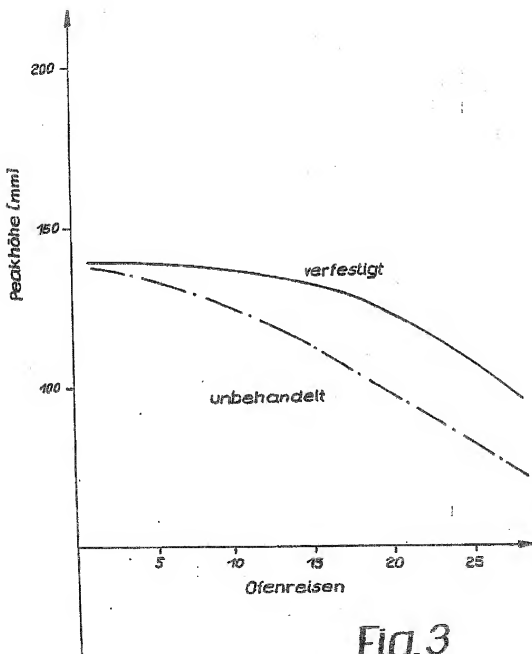


Fig. 2

... 325615



I, Ikuzo Tanaka, declare as follows:

1. I am a citizen of Japan residing at 24-5, Mejirodai 4-chome, Hachioji-shi, Tokyo, Japan.

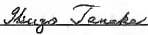
2. To the best of my ability, I translated relevant portions of:

German Laid Open Patent No. DD 247 209 A1 (in DDR)

from German into English and the attached document is a true and accurate abridged English translation thereof.

3. I further declare that all statements made herein are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

Date: December 11, 2006


Ikuzo Tanaka

ABRIDGED TRANSLATION

German Laid Open Patent No. DD 247 209 A1 (in DDR)

Laid Open Date: July 1, 1987

Application No. WP C 04 B / 288 405 8

Filing Date: March 27, 1986

International Classification: C04B 41/85

C04B 41/80

Inventors: Frank Michaelis, Joachim Neuhäuser, Christiane Riedel,
Gabriele Knölle, and Günter Diekers

Applicant: VEB Vereinigte Porzellanwerke Kahla

Address: 6906 Kahla, Ernst-Thälmann Straße 38, DD

TITLE OF THE INVENTION

METHOD FOR HARDENING POROUS CERAMIC STRUCTURE

Abstract:

Problems to be solved:

To improve fire-resistant and mechanical characteristics of a combustion aid with a cordierite-mullite system for a combustion process of housework and appreciation ceramic by after-treating an arranged article for hardening of the porous ceramic structure thereof using a colloidal solution of silicic acid.

Solution:

A porous ceramic structure of an article is hardened by dipping the article in a bath with a 10-40% colloidal silicic acid solution comprising a fine solid particle in a extremely finely pulverized range of 5-50 nm in an amorphous form of SiO_2 , followed by drying and heating at a temperature of 1350-1400°C to convert an unstable cordierite phase thereof to a mullite phase.